

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3842099 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 42 099.6
㉔ Anmeldetag: 14. 12. 88
㉕ Offenlegungstag: 22. 6. 89

⑤① Int. Cl. 4:
C01 B 33/02
B 01 J 8/24
C 30 B 25/00
C 30 B 29/06

Behördenreferenz

DE 3842099 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④
14.12.87 US 132490

⑦① Anmelder:
Union Carbide Corp., Danbury, Conn., US

⑦④ Vertreter:
Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Frhr. von Pechmann, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz,
R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Hellfeld von, A.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Flagella, Robert Nicholas, Ridgefield, Wash., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Wirbelschichtreaktor zur Herstellung von polykristallinem Silicium

Wirbelschichtreaktor zur Herstellung von polykristallinem Silicium hoher Reinheit durch Einführen eines silanhaltigen Gasstroms in eine Reaktionszone aus fluidisierten Siliciumteilchen, worin das silanhaltige Gas in der Reaktionszone 14 heterogen zu Silicium zersetzt wird, das sich auf den Siliciumteilchen 12 niederschlägt, wodurch sich die Siliciumteilchen 12 vergrößern und sich die vergrößerten Siliciumteilchen als Silicium-Produktteilchen 16 in der Nähe des Bodens der Reaktionszone 14 in einer Sammelzone 17 abscheiden, und worin oberhalb der Reaktionszone 14 eine Austragungszone 10 angeordnet ist, welche Austragungszone 10 eine Querschnittsfläche senkrecht zur Richtung des Fluidisierungsgasstroms aufweist, die kleiner ist als die oder gleich ist der Querschnittsfläche der Reaktionszone 14 senkrecht zur Richtung des Fluidisierungsgasstroms, wobei die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit ausreicht, einen wesentlichen Teil der durch homogene Zersetzung des silanhaltigen Gases gebildeten Siliciumpulverteilchen 20 auszutragen und zu entfernen, jedoch nicht ausreicht, nennenswerte Mengen der Siliciumteilchen 12, 16 der Wirbelschicht 14 auszutragen sowie Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Silicium.

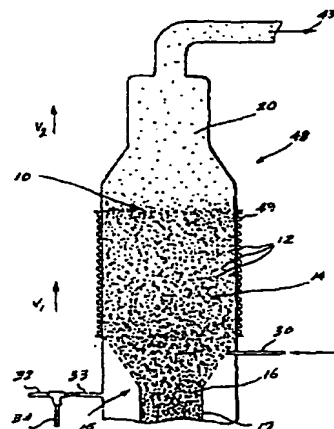


Fig. 1

DE 3842099 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Wirbelschichtreaktor, insbesondere einen Wirbelschichtreaktor und ein Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Silicium hoher Reinheit.

Die Verwendung von Silicium für elektronische Zwecke erfordert die Herstellung von Siliciummaterialien ultrahoher Reinheit. Zur Verwendung in Halbleitern wird gewöhnlich Siliciummaterial mit Verunreinigungsgraden von weniger als 1 Teil pro Billion (ppb) verlangt. Der weitergehende Fortschritt in der elektronischen Industrie und die Entwicklung vieler neuer Produkte auf diesem Gebiet haben zu einem expandierendem Markt für Silicium ultrahoher Reinheit geführt. Silicium hoher Reinheit ist weiterhin für die Herstellung von Solarzellenfelder für die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in Elektrizität erforderlich. Für alle diese Anwendungen werden dringend Verbesserungen der bestehenden Siliciumtechnologie gebraucht, um eine erhöhte Siliciumreinheit und -qualität bei verminderten Kosten zu erreichen. Die Herstellung von polykristallinem Silicium hoher Reinheit auf kontinuierlicher oder halbkontinuierlicher Basis durch Verwendung einer Wirbelschichtreaktionszone ist ein wichtiger Aspekt des Gesamtverfahrens zur Herstellung von Siliciumeinkristallen ultrahoher Reinheit.

Die Herstellung von polykristallinem Silicium aus silan- und/oder halogensilanhaltigen Gasen wird durch Pyrolyse des silanhaltigen Gases zu hochreinem Silicium erreicht.

Der Pyrolyseschritt macht Gebrauch von einer Wirbelschichtreaktionszone, in der die silanhaltigen Gase durch eine erhitzte Wirbelschicht aus Siliciumteilchen geleitet werden. Innerhalb dieser Wirbelschicht wird das Silan zu Silicium hoher Reinheit und Wasserstoff als Nebenprodukt zersetzt. Das Silicium hoher Reinheit wird auf den Siliciumteilchen der Wirbelschicht niedergeschlagen. Die Niederschlagung des Siliciums auf den Siliciumsaatteilchen verursacht ein Größenwachstum dieser Teilchen. Die größeren Produktteilchen aus Silicium werden dann auf herkömmliche Weise aus der Wirbelschicht entfernt. Solche Herstellungsverfahren sind in den US-A 39 79 490, 30 12 861 und 30 12 862 offenbart.

Die Zersetzung von Silan zu Silicium erfolgt sowohl heterogen als auch homogen. Die homogene Zersetzung resultiert in der Erzeugung von Siliciumpulver im Submikron- und/oder Mikronbereich. Das Silicium in Pulverform weist hohe Oberflächen auf, so daß alle Teilchen in der Wirbelschicht dazu neigen, viel langsamer zu wachsen, verglichen mit der Wachstumsgeschwindigkeit wenn die Pulverteilchen nicht in der Wirbelschicht vorhanden sind. Mit Fortschritten des Verfahrens fangen die kleinen Teilchen an, sich im Reaktor anzureichern, da sie homogen erzeugt werden. In dem Maße, in dem das Siliciumpulver zunimmt, werden Siliciumteilchen von Produktgröße mit einer zunehmend langsameren Geschwindigkeit als Folge der Verminderung der Zahl der für das Wachstum zur Verfügung stehenden Siliciumteilchen erzeugt. Mit fortschreitender Pyrolyse beginnt sich die Schicht aufzutrennen, wobei sich die kleineren Teilchen am oberen Ende und die größeren Teilchen am unteren Ende befinden. Da die größeren Produktteilchen vom Boden des Reaktors abgezogen werden, werden nur große Teilchen entfernt. Mit fortgesetzter Entfernung der großen Teilchen wird der gesamte Wirbelschichtreaktor schließlich im wesentlichen zu einer Schicht kleiner Siliciumpulverteilchen.

Die Gegenwart von Siliciumpulverteilchen während des nachfolgenden Einkristall-Ziehverfahrens ist unerwünscht, da die Teilchen nicht bereitwillig schmelzen, sondern eher auf der Oberfläche treiben und sich in nachteiliger Weise um den neugebildeten Einkristallstab ablagern. Weiterhin unterliegt Silicium in der Pulverform wegen seiner erhöhten Oberfläche während des Herstellungsverfahrens in größerem Maße der Kontamination. Ein weiteres Problem liegt in der Schwierigkeit, Siliciumpulver im Mikron- bis Submikrongrößenbereich zu handhaben.

Die homogene Zersetzung von Silan kann durch Erniedrigen der Temperatur, bei der die Wirbelschichtreaktionszone betrieben wird, zurückgedrängt wird. Gleichwohl ist dies mit dem Nachteil verbunden, daß die Effizienz der heterogenen Zersetzung durch eine wesentliche Abnahme der Silanpyrolysetemperatur ebenfalls beeinträchtigt wird. Eine andere Maßnahme erfordert die Aufrechterhaltung von niedrigen Silan- und/oder Halogensilankonzentrationen in der Reaktionszone, um die homogene Zersetzung zu begrenzen. Jedoch ist diese Maßnahme mit dem Nachteil verbunden, daß eine niedrige Silan/Halogensilankonzentration zu einer niedrigen Produktionsgeschwindigkeit des Siliciums führen kann. Deshalb besteht ein Bedarf an einen Wirbelschichtreaktor, der silan- und/oder halogensilanhaltige Gase bei Temperaturen pyrolysieren kann, die zur effizienten heterogenen Zersetzung von Silangasen führt und in dem das durch die homogene Zersetzung in der Wirbelschicht erzeugte Siliciumpulver entfernt wird, bevor es sich anreichert und es dazu kommt, daß die Siliciumpulverteilchen in der Wirbelschicht die Vorherrschaft erlangen.

Andere Ziele, Vorteile und Merkmale der Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung und den darin erläuterten bevorzugten Ausführungsformen in Verbindung mit den begleitenden Zeichnungen deutlich. Die Erfindung betrifft einen Wirbelschichtreaktor zur Herstellung von polykristallinem Silicium hoher Reinheit durch Einführung eines silanhaltigen Gasstroms in eine Reaktionszone aus fluidisierten Siliciumteilchen. Das silanhaltige Gas wird in der Reaktionszone heterogen zu Silicium zersetzt, wobei sich das resultierende Silicium auf den Siliciumteilchen niederschlägt. Die Ablagerung des Siliciums auf den Siliciumteilchen vergrößert die Siliciumteilchen und führt dazu, daß sich die vergrößerten Siliciumteilchen als Siliciumproduktteilchen in der Nähe des Bodens der Reaktionszone in einer Sammelzone abscheiden. Erfindungsgemäß ist die Anordnung einer Austragungszone oberhalb der Reaktionszone vorgesehen. Die Austragungszone hat eine Querschnittsfläche senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms, die kleiner ist als die oder gleich ist der Querschnittsfläche der Reaktionszone senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms. Die Austragungszone ist durch eine Fluidisierungsgasgeschwindigkeit gekennzeichnet, die ausreicht, eine wesentliche Menge an durch die homogene Zersetzung des silanhaltigen Gases erzeugten Siliciumpulverteilchen auszutragen und zu entfernen, jedoch nicht ausreicht, nennenswerte Menge an Siliciumteilchen aus der Wirbelschicht auszutragen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung polykristallinen Siliciums hoher Reinheit durch

Pyrolyse von silanhaltigem Gas in einer Wirbelschichtreaktionszone aus Siliciumteilchen. Das Verfahren umfaßt als Schritt die Einführung eines silanhaltigen Gasstroms in die Reaktionszone aus fluidisierten Siliciumteilchen. Das silanhaltige Gas wird heterogen unter Bedingungen zersetzt, unter denen sich das Produktsilicium der heterogenen Zersetzung auf den Siliciumteilchen niederschlägt, wodurch sich die Siliciumteilchen vergrößern und als Siliciumproduktteilchen in einer Sammelzone abcheiden. Die Siliciumproduktteilchen werden aus der Sammelzone gewonnen. Durch die homogene Zersetzung des silanhaltigen Gasstroms gebildete Siliciumpulverteilchen werden von den Siliciumteilchen der Wirbelschicht durch Durchleiten des Fluidisierungsgasstroms durch eine Austragungszone abgetrennt. Die Austragungszone hat eine Querschnittsfläche senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms, die kleiner ist als die oder gleich ist der Querschnittsfläche der Reaktionszone senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms. Die Austragungszone ist durch eine Gasgeschwindigkeit gekennzeichnet, die ausreicht, eine wesentliche Menge an Siliciumpulverteilchen auszutragen und zu entfernen, jedoch nicht ausreicht, eine nennenswerte Menge der Siliciumteilchen auszutragen.

Somit wird erfindungsgemäß eine Vorrichtung und ein Mittel bereitgestellt, aus einer Wirbelschichtreaktionszone über eine Austragungszone durch die homogene Zersetzung von silanhaltigem Gas erzeugtes Siliciumpulver zu entfernen.

Von den beigefügten Zeichnungen zeigt

Fig. 1 schematisch ein Flußdiagramm eines Siliciumherstellungsverfahrens unter Verwendung eines Wirbelschichtreaktors zur Pyrolyse von silanhaltigen Gasen;

Fig. 2 einen Querschnitt durch eine besondere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 3 eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform dieser Vorrichtung; und

Fig. 4 die Beziehung zwischen der Gasgeschwindigkeit zur maximalen Größe der austretenden Teilchen.

Der Begriff "heterogene Zersetzung", wie hier verwandt, betrifft die Reduktion von Silan oder Halogensilan zu Silicium, die in zwei oder mehr Phasen auftritt, etwa wenn die Zersetzung an der Grenze zwischen einer Gas- und einer festen Phase auftritt. Diese heterogene Zersetzung führt zur Ablagerung von Silicium entweder auf suspendierten Siliciumteilchen in der Wirbelschicht oder auf den inneren Oberflächen des Wirbelschichtreaktors. "Homogene Zersetzung" tritt in einer einzigen Phase auf, etwa der Gasphase, und erzeugt Siliciumpulver oder -staub mit hoher Oberfläche im Mikron- bis Submikrongroßenbereich. Im allgemeinen ist bei einer vorgegebenen Temperatur die Zersetzung von silanhaltigen Gasen entweder heterogen und/oder homogen, je nach der Konzentration des silanhaltigen Gases. Im allgemeinen ist eine geringe Silanspeisekonzentration wünschenswert, um die Zersetzung des silanhaltigen Gases und Halogensilans zu Silicium auf heterogene Weise durchzuführen. Jedoch kann eine sehr geringe Speisekonzentration an silanhaltigem Gas zu einer niedrigen Produktionsgeschwindigkeit des Siliciums führen.

Der Begriff "Siliciumsaateilchen" bezeichnet solche Teilchen in der Wirbelschicht, die eine Größe im Bereich von 50 μ bis 400 μ m aufweisen. Solche Teilchen vergrößern sich in gewünschter Weise, wenn Silicium darauf abgelagert wird, um sie schließlich als Siliciumproduktteilchen zu gewinnen. "Siliciumproduktteilchen" sind solche Saateilchen, die sich auf eine Größe von wenigstens 400 μ m, vorzugsweise im Bereich von 400 μ m bis 1300 μ m, vergrößert haben. Solche Teilchen scheiden sich in der Nähe des Bodens der Reaktionszone ab und werden in einer Sammelzone gewonnen, die die Entfernung auf herkömmliche Weise erlaubt. Der Begriff "Siliciumteilchen" bezieht sich sowohl auf Siliciumsaateilchen als auch auf Produktteilchen in der Wirbelschicht.

Der Begriff "Siliciumpulver" bezieht sich im allgemeinen auf Siliciumteilchen im Mikron- bis Submikronbereich mit hoher Oberfläche, die aus der homogenen Zersetzung des silan- und/oder halogensilanhaltigen Gases resultieren.

Der Begriff "silanhaltiges Gas", wie hier verwandt, bezieht sich auf silan- und oder halogensilanhaltige Gase, sofern nicht anders angezeigt.

Der Begriff "fluidisierendes Gas" oder "Fluidisierungsgas", wie hier verwandt, bezieht sich auf die Kombination von silanhaltigem Gas und jedem anderen zusätzlichen inerten Trägergas, das dem Wirbelschichtreaktor zugesetzt wird, um bei der Fluidisierung der Siliciumteilchen zu helfen.

Polykristallines Silicium kann durch Einführung eines Stroms eines silanhaltigen Gases in die Wirbelschicht aus in einer Reaktionszone suspendierten Siliciumteilchen hergestellt werden. Diese Siliciumteilchen sind durch einen aufwärts gerichteten Strom eines fluidisierenden Gases in einer Reaktionszone suspendiert. Die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit durch die Reaktionszone wird auf einem Wert oberhalb der minimalen Fluidisierungsgasgeschwindigkeit der Siliciumteilchen gehalten. Die Temperatur in der Reaktionszone wird innerhalb eines Bereichs zwischen der Zersetzungstemperatur des silanhaltigen Gases und der Schmelztemperatur von Silicium gehalten. Das silanhaltige Gas wird unter Bildung von Silicium zersetzt, daß sich auf der Oberfläche der Siliciumteilchen niederschlägt. Wenn sich das Silicium auf den Siliciumteilchen ablagert, vergrößern sich diese Teilchen und scheiden sich in der Nähe des Bodens der Wirbelschicht in einer unterhalb der Reaktionszone angeordneten Sammelzone ab. Die Sammelzone kann eine jede bekannte Sammeleinrichtung zur Gewinnung feinteiligen Materials umfassen. Die Produktteilchen werden auf herkömmliche Weise aus der Sammelzone gewonnen.

Das silanhaltige Gas kann in Übereinstimmung mit herkömmlichen Praktiken über den Boden in die Wirbelschichtreaktionszone eingeführt werden. Das silanhaltige Gas kann ohne Verdünnung eingeführt werden oder aber mit einem inerten Trägergas, etwa Wasserstoff, Argon, Helium oder dergleichen, verdünnt werden. Während der Zersetzung von Silan wird Wasserstoff als Nebenprodukt erzeugt und kann zur Verwendung als Trägergas für weitere Mengen an Silanspeisegas im halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Betrieb einer Wirbelschicht zurückgeführt werden.

Ein jeder geeignete silanhaltige Gasstrom, der thermisch in der Gasphase zu Silicium pyrolysiert oder reduziert werden kann, kann als Speisegas für die Wirbelschicht verwandt werden. Beispiele für solche Gase sind Silan und Halogensilane von Chlor, Brom, Fluor und Iod. Obwohl die Chlorsilane, etwa Trichlorsilan, Tetrachlor-

silan und Dichlorsilan verwandt werden können, sind besondere Vorteile mit der Verwendung von Silan verbunden. Die leicht exotherme Silanpyrolysereaktion läuft im wesentlichen vollständig ab, ist irreversibel und wird, im Vergleich zu den für die Pyrolyse von Halogensilangasen und dergleichen verlangten Temperaturen, bei einer etwas niedrigeren Temperatur von etwa 200°C initiiert. Zusätzlich sind das Silan und seine Zersetzungsprodukte, d. h. Silicium und Wasserstoff, nicht korrosiv und umweltunschädlich. Im Vergleich dazu ist die Chlorsilanersetzung eine reversible und unvollständige Reaktion, die zur Erzeugung von Nebenprodukten führt, die in ihrer Natur korrosiv sind. Entsprechend ist Silan das bei der Ausführung der Erfindung bevorzugte Gas, obwohl andere silanhaltige Gase verwandt werden können.

Die Silanspeisegasströme und die inerten Trägergasströme können unter Verwendung eines herkömmlichen Gasverteilers unter der Reaktionszone zur Bildung des Fluidisierungsgasstroms in die Reaktionszone eingeführt werden. Die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit durch die Reaktionszone wird im allgemeinen auf einer Geschwindigkeit gehalten, die dem Ein- bis Achtfachen, vorzugsweise dem Zwei- bis Fünffachen, der minimalen zur Fluidisierung der Teilchen mit durchschnittlichem Durchmesser in der Wirbelschicht erforderlichen Fluidisierungsgeschwindigkeit entspricht. Der Begriff "durchschnittlicher Durchmesser", wie hier verwandt, bezeichnet die Summe der Quotienten eines gegebenen Teilchendurchmessers und der den jeweiligen Teilchen mit dem gegebenen Durchmesser zugeordneten Gewichtsfraktion. Vorzugsweise beträgt die Fluidisierungsgeschwindigkeit etwa das Vierfache der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit der Siliciumteilchen in der Wirbelschicht. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit kann auf herkömmliche und bekannte Weise bestimmt werden, etwa mit der Gleichung

$$\frac{1.75 D_p^3 \rho^2}{\Phi_s \epsilon^2 \mu^2} \bar{V}_0^2 + \frac{150 D_p \rho (1 - \epsilon)}{\Phi_s^2 \epsilon^3 \mu} \bar{V}_0 - \frac{D_p^3 g \rho (\rho_p - \rho)}{\mu^2} = 0$$

25 worin

- \bar{V}_0 = minimale Oberflächengasgeschwindigkeit zur Fluidisierung (m/s)
- D_p = durchschnittlicher Teilchendurchmesser in der Schicht (m)
- ρ = Dichte des Fluidisierungsgases (kg/m³)
- ρ_p = Dichte der Teilchen (kg/m³)
- Φ_s = Sphärizität der Teilchen
- ϵ = Leerfraktion in der Teilchenschicht bei minimaler Fluidisierung
- μ = absolute Viskosität des Fluidisierungsgases (kg/ms)
- g = Gravitationsbeschleunigung (m/s²)

Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit ist eine strenge Funktion der Gasgeschwindigkeit und Gasdichte, wie auch des durchschnittlichen Teilchendurchmessers, der Teilchenform und der Leerfraktion. Somit kann die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit bei geringen Änderungen dieser Faktoren einen weiten Bereich abdecken.

Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit wird vorzugsweise für Bedingungen errechnet, wie sie in der Nähe des Gasverteilers existieren. Bei Verwendung solcher Bedingungen, die die Temperaturen einschließen, die normalerweise niedriger sind als im Rest der Reaktionszone, ist es möglich, sicherzustellen, daß die errechnete minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit ausreicht, die gesamte Schicht zu fluidisieren. Bei erhöhten Temperaturen in der Reaktionszone sind die die Viskosität und Dichte betreffenden Variablen in der oben angegebenen Gleichung temperaturempfindlich und können zu einer minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit führen, die nicht ausreicht, die Schicht bei den geringeren Temperaturen im unteren Teil der Schicht zu fluidisieren. Bei Berechnung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit auf Basis der kühleren Bedingungen ist es aber möglich, die Berechnung der geringsten Fluidisierungsgasgeschwindigkeit zu gewährleisten, die die gesamte Schicht fluidisiert. Die Erfindung ist nicht auf spezifische minimale Fluidisierungsgeschwindigkeiten beschränkt; brauchbare minimale Fluidisierungsgeschwindigkeiten liegen jedoch im Bereich von 12,2 cm/s bis 42,7 cm/s (0,4'/s bis 1,4'/s), vorzugsweise von 18,3 cm/s bis 36,6 cm/s (0,6'/s bis 1,2'/s), und am meisten bevorzugt von 27,4 cm/s bis 33,5 cm/s (0,9'/s bis 1,1'/s). Obwohl die Pyrolyse von Silan das Gasvolumen in der Reaktionszone erhöht (1 Mol Silangas ergibt 2 Mol Wasserstoffgas), kann die Volumenzunahme des durch die Reaktionszone geführten Gases zumindest teilweise durch die Steuerung des volumetrischen Stroms der Speisegase ausgeglichen werden. In Abhängigkeit von der jeweiligen in der Austragszone benötigten Gasgeschwindigkeit kann das benötigte Gasvolumen, das die Reaktionszone verläßt, bestimmt werden. Unter Berücksichtigung des Volumens des in der Pyrolysereaktion erzeugten zusätzlichen Gases ist es möglich, das erwünschte Volumen an Speisegas, das zur Erzielung des die Reaktionszone verlassenden gewünschten Volumens benötigt wird, zu bestimmen. Es ist festzustellen, daß das Verhältnis von Trägergas zu Reaktionsgas in den Speisegasen eine Auswirkung auf die Gesamtmenge an im Pyrolyseschritt erzeugten Nebenproduktgas hat. Wenn weniger Nebenproduktgas erwünscht ist, kann das Verhältnis von silanhaltigem Gas zu inertem Gas vermindert werden. Falls mehr Nebenproduktgas erwünscht ist, kann das Verhältnis von silanhaltigem Gas zu Inertgas erhöht werden.

Wie diskutiert, wird die Temperatur in der Reaktionszone innerhalb des Zersetzungsereichs des silanhaltigen Gases und der Schmelztemperatur von Silicium gehalten. Die niedrigste Temperatur, bei der die Zersetzung von Silan auftritt, ist etwa 200°C. Die Schmelztemperatur von Silicium liegt bei etwa 1400°C. Es ist deshalb bevorzugt, die Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich von 200°C bis 1400°C, vorzugsweise von 550°C bis 1000°C, zu betreiben. Die Temperatur, die benötigt wird, um die Reaktionszone bei solchen Temperaturen zu

halten, kann mit herkömmlichen Heizsystemen erzeugt werden, etwa durch elektrische Widerstandsheizkörper, die an der Außenseite der Reaktorwand angeordnet sind.

Die Herstellung von polykristallinem Silicium in einem Wirbelschichtreaktor hängt von der Versorgung der Schicht mit Siliciumsaateilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 50 µm bis 400 µm ab. Diese Siliciumsaateilchen bilden das Substrat, auf dem das aus der heterogenen Zersetzung des Silans herrührende Silicium abgelagert wird. In dem Maße, in dem sich das Silan zersetzt und die Siliciumteilchen in der Größe wachsen, scheiden sich die vergrößerten Produktteilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von wenigstens etwa 400 µm in der Nähe des Bodens der Reaktionszone in einer Sammelzone ab. Diese vergrößerten Teilchen haben vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 400 µm bis 1300 µm und stärker bevorzugt von etwa 1000 µm. Die Siliciumproduktteilchen werden dann gesammelt und können entweder kontinuierlich oder periodisch aus der Sammelzone abgezogen werden. Die Produktteilchen haben eine hinreichende Größe, daß sie einfach und ohne unerwünschte Kontaminierung des hochreinen Materials gehandhabt werden können.

Es ist möglich, zur Versorgung der Wirbelschicht mit Ersatz-Siliciumsaateilchen einen kleinen Anteil des Produktmaterials abzuzweigen und dieses Material mit geeigneten Methoden zu Teilchen mit Saateilchengröße zu zerstoßen oder zu zermahlen. Die saattgroßen Teilchen können dann erneut in die Wirbelschicht eingeführt werden. Nach der Einführung werden solche kleinen Siliciumsaateilchen Wachstumsstellen der Silanzersetzung, wie zuvor, und nehmen langsam an Größe zu, um als Produktteilchen aus der Schicht abgezogen zu werden.

In einem Wirbelschichtreaktor ist die homogene Zersetzung von silanhaltigen Gasen, die zur Bildung von Siliciumpulver mit hoher Oberfläche führt, aus mehreren Gründen unerwünscht. Hauptsächlich vermindert die hohe Oberfläche des unerwünschten Siliciumpulver im Wirbelschichtreaktor die Geschwindigkeit, mit der die Siliciumteilchen in der Wirbelschicht wachsen. In dem Maße, wie das Siliciumpulver in der Wirbelschicht zunimmt, fällt die Wachstumsgeschwindigkeit der Siliciumteilchen ab. Mit Zunahme der Pyrolyse fängt die Schicht an, sich in kleinere Teilchen am oberen Ende und größere Teilchen am Boden aufzutrennen. Da die größeren Teilchen vom Boden des Reaktors abgezogen werden, werden nur große Teilchen entfernt. Die Menge an Siliciumteilchen in der Wirbelschicht wird zunehmend kleiner, während die Menge an Siliciumpulverteilchen immer mehr dominiert. Dies hat die Wirkung einer Verarmung an Siliciumteilchen, so daß schließlich der gesamte Wirbelschichtreaktor im wesentlichen zu einer Schicht kleiner Siliciumpulverteilchen wird. Daraus folgt, daß die Entfernung dieser Siliciumpulverteilchen dem Betrieb des Verfahrens zur Herstellung von hochreinem Silicium aus silanhaltigen Gasen in einem Wirbelschichtreaktor nützt.

In der Praxis wurde gefunden, daß durch Anordnung einer Austragungszone, die durch eine bestimmte Gasgeschwindigkeit gekennzeichnet ist, oberhalb der Wirbelschichtreaktionszone eine wesentliche Menge der durch die homogene Zersetzung von Silan erzeugten Siliciumstaubteilchen aus dem Wirbelschichtreaktor entfernt werden kann, ohne eine nennenswerte Menge der in der Wirbelschicht vorhandenen Siliciumteilchen zu entfernen. Die Austragungszone hat vorzugsweise eine kleinere Querschnittsfläche als die Wirbelschichtreaktionszone. Die Geschwindigkeit des durch die Austragungszone strömenden Fluidisierungsgases muß so sein, daß für eine gegebene Querschnittsfläche der Austragungszone die Siliciumpulverteilchen ausgetragen und durch den oberen Teil des Reaktors herausgetragen werden. Jedoch ist im Idealfall die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit nicht so groß, daß sie zu einem Austragungsverlust einer nennenswerten Menge an Siliciumteilchen aus der Wirbelschicht führt. Es wurde generell gefunden, daß eine zur Erreichung dieser Ziele geeignete Fluidisierungsgasgeschwindigkeit durch die Austragungszone im Bereich von 3 cm/s bis 146 cm/s (0,1' /s bis 4,8' /s) liegt.

Sobald eine erwünschte Gasgeschwindigkeit durch die Austragungszone aufgestellt ist, können die jeweiligen Dimensionen der Austragungszone auf herkömmliche Weise bestimmt werden. Beispielsweise nimmt mit der Abnahme des Durchmessers der Austragungszone die Gasgeschwindigkeit durch die Austragungszone bei einer vorgegebenen Gasgeschwindigkeit durch die Reaktionszone zu. Entsprechend nimmt bei einer Zunahme des Durchmessers der Austragungszone die Gasgeschwindigkeit durch die Austragungszone bei einer gegebenen Gasgeschwindigkeit einer Reaktionszone ab. Damit stellt der Durchmesser der Austragungszone eine Variable dar, die zur Erzielung der erwünschten Gasgeschwindigkeit durch die Austragungszone eingestellt werden kann.

Ein erfindungsgemäß konstruierter Wirbelschichtreaktor ist im allgemeinen ein senkrecht stehendes Gefäß. Obwohl ein zylindrisches Gefäß und eine solche Reaktionszone bevorzugt sind, versteht es sich, daß eine jegliche für den Wirbelschichtbetrieb geeignete Konfiguration verwandt werden kann. Die besonderen Dimensionen der Reaktionszone und des Reaktionsgefäßes hängt in erster Linie von der Ökonomie des Entwurfs ab. Die Reaktionszone darf nicht zu eng sein oder eine niedrige Produktion ist die Folge. Entsprechend darf sie nicht zu weit sein, oder Wärmetransferunzulänglichkeiten und Fluidisierungsschwierigkeiten treten auf.

Wie allgemein oben erwähnt, hängt der Durchmesser der Austragungszone von der erwünschten Fluidisierungsgeschwindigkeit des Fluidisierungsgases, das durch die Austragungszone strömt, ab, wie auch von der Größe der Siliciumpulverteilchen, deren Entfernung erwünscht ist, und der Größe der Siliciumteilchen, deren Zurückhaltung erwünscht ist. Für eine vorgegebene Fluidisierungsgasgeschwindigkeit durch die Reaktionszone ist die Beziehung durch die Geraden in Fig. 4 für Austragungszone mit einem Durchmesser von weniger als oder gleich dem Durchmesser der Reaktionszone erläutert. In der Auftragung zeigt die Gerade 1 die Beziehung zwischen der maximalen Größe der austretenden Teilchen und der Gasgeschwindigkeit in der Reaktionszone für eine Austragungszone mit einem Durchmesser von 20 cm. Gerade 2 zeigt die gleiche Beziehung für eine Austragungszone mit einem Durchmesser von 25 cm und Gerade 3 die gleiche für eine Austragungszone mit einem Durchmesser von 30 cm. Diese Gerade erläutern, daß mit der Zunahme des Durchmessers der Austragungszone (Geraden 1, 2 und 3) die maximale Größe der austretenden Teilchen (y -Achse) für eine gegebene Fluidisierungsgasgeschwindigkeit (x -Achse) vermindert wird. Dies folgt, weil die Gasgeschwindigkeit durch die Austragungszone mit zunehmendem Durchmesser bei vorgegebener Reaktionszonen Strömungsgeschwindigkeit abnimmt.

Die Geraden C-1 und C-2 erläutern einen erweiterten Kopf, wie er herkömmlicherweise bei der Silanproduktion verwandt und oberhalb der Reaktionszone angeordnet worden ist, und der einen Durchmesser aufweist, der größer ist als der Durchmesser der Reaktionszone und der nicht der Erfindung entspricht. Die Geraden C-1 und C-2 sind nur zu Vergleichszwecken aufgeführt. Der erweiterte Kopf führt im allgemeinen zu einer Gasgeschwindigkeit, die nicht ausreicht, Siliciumpulverteilchen hinüberzutragen. Jedoch führt der erweiterte Kopf auch zu einer Gasgeschwindigkeit, die nicht ausreicht, einen wesentlichen Teil der Siliciumpulverteilchen herauszutragen. Im Gegensatz dazu ergibt die Austragungszone der Geraden 1, 2 oder 3 eine Gasgeschwindigkeit durch die Austragungszone, die ausreicht, einen wesentlichen Teil der Siliciumpulverteilchen zu entfernen, ohne eine nennenswerte Menge an Siliciumpulverteilchen auszutragen.

Die Austragung von Siliciumpulver wird auch von der Länge der Austragungszone beeinflusst. Die Länge der Austragungszone ist wiederum abhängig von der Fluidisierungsgasgeschwindigkeit, dem Austragungszonendurchmesser und der durchschnittliche Teilchengröße, die ausgetragen werden soll. Die Austragungszonenhöhe für einen gegebenen Austragungszonendurchmesser kann durch die Gleichung wie folgt bestimmt werden:

$$E = 3.43 (\mu_c / \mu_0) (V^2 / gZ)^{1/42}$$

worin

E = Austragung in kg Feststoff/kg Gas

μ_c = Gasviskosität unter Betriebsbedingungen (kg/ms)

μ_0 = Luftviskosität bei 25°C (kg/ms)

V = Gasgeschwindigkeit (m/s)

g = Gravitationsbeschleunigung (m/s²)

Z = Höhe der Austragungszone (m)

Vorzugsweise liegt die Höhe der Austragungszone für Zwecke der Erfindung im Bereich von 71 cm bis 710 cm (2' bis 20'), stärker bevorzugt bei 152,5 cm bis 305 cm (5' bis 10').

Die Höhe der Austragungszone ist besonders wichtig, wenn die Austragungszone einen Durchmesser hat, der gleich dem Durchmesser der Reaktionszone ist. Wegen der äquivalenten Durchmesser sind die Gasgeschwindigkeiten durch die Reaktionszone (V_1) und die Austragungszone (V_2) die gleichen, sofern nicht eine externe Gasquelle an die Austragungszone angeschlossen wird. Die erwünschte Abtrennung von Siliciumpulverteilchen von Siliciumpulverteilchen kann erreicht werden, indem eine Austragungszone mit einer ausreichenden Höhe, daß die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit eine wesentliche Menge der Siliciumpulverteilchen entfernt, ohne eine nennenswerte Menge der größeren Siliciumpulverteilchen zu entfernen. Wenn die Austragungszone hinreichend hoch ist, verlieren die größeren Siliciumpulverteilchen ihre Aufwärtsgeschwindigkeit und fallen somit gravitationsbedingt in die Wirbelschichtreaktionszone zurück, während die kleineren Siliciumpulverteilchen ausgetragen und als Folge der Fluidisierungsgasgeschwindigkeit durch den oberen Teil der Austragungszone herausgetragen werden.

Die Gasgeschwindigkeiten durch die Reaktionszone (V_1) und die Austragungszone (V_2) werden so gewählt, daß eine wirksame Wirbelschicht aufrechterhalten wird und zugleich eine wirksame Entfernung der Siliciumpulverteilchen erreicht wird. Deshalb variieren die jeweiligen Dimensionen der Austragungszone mit der Größe der Siliciumpulverteilchen und der jeweils gewünschten Fluidisierungsgasgeschwindigkeit durch die Reaktionszone. Durch die Kombination der die Höhe der Austragungszone und den Durchmesser der Austragungszone betreffenden Variablen ist es möglich, eine Gasgeschwindigkeit (V_2) bereitzustellen, die Siliciumpulverteilchen austrägt, jedoch keine nennenswerte Menge der größeren Siliciumpulverteilchen.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, daß die planare Querschnittsfläche der Austragungszone kleiner ist als eine ähnliche planare Querschnittsfläche durch die Reaktionszone. In einer typischen zylindrischen Reaktionszone liegt der Reaktionszonendurchmesser bei etwa 30,5 cm (12"). Deshalb ist die Austragungszone vorzugsweise nicht größer als 30,5 cm (12") im Durchmesser. Stärker bevorzugt liegt der Austragungszonendurchmesser im Bereich von 17,8 cm bis 25,4 cm (7" bis 10"), und am meisten bevorzugt bei etwa 20,3 cm (8"). Es versteht sich jedoch, daß die Erfindung nicht auf diese Dimensionen beschränkt ist, solange die Entfernung der Siliciumpulverteilchen erreicht wird, ohne daß eine nennenswerte Menge an Siliciumpulverteilchen ausgetragen wird.

In der Praxis der Erfindung kann der Fachmann wesentliche Mengen an Siliciumpulver aus der Reaktionszone einer Wirbelschicht für die Herstellung von polykristallinem Silicium durch Pyrolyse von silanhaltigem Gas entfernen. Vorzugsweise erlaubt die Erfindung die Entfernung von wenigstens 50% des durch die homogene Zersetzung von silanhaltigem Gas erzeugten Siliciumpulvers. Gemäß einer am meisten bevorzugten Ausführungsform werden wenigstens etwa 90% entfernt. Weiterhin erlaubt die Praxis der Erfindung eine Begrenzung des Austragungsverlusts auf weniger als etwa 70% der Siliciumpulverteilchen der Wirbelschicht, stärker bevorzugt auf weniger als etwa 10% und am meisten bevorzugt auf weniger als etwa 1%.

Praktische Ausführungsformen der Erfindung werden durch die nachstehende Beschreibung in Verbindung mit den begleitenden Zeichnungen verdeutlicht. Es versteht sich, daß die Beschreibung sich auf die Erläuterung bevorzugter und alternativer Ausführungsformen der Erfindung bezieht und nicht beschränkend zu verstehen ist.

Fig. 1 zeigt schematisch das Gesamtverfahren der Zersetzung von Silan, bei dem die Austragungszone der Wirbelschicht vorteilhaft eingesetzt werden kann. Das Verfahren schließt einen Reaktor 48, einen Wärmetauscher 42, einen Filter 38, einen Kompressor 37 und einen Gasseparator 36 ein. Der Wirbelschichtreaktor 48 wird durch eine Heizvorrichtung beheizt, die allgemein mit 49 bezeichnet ist. Das Silanspeisematerial in der Leitung 32 wird mit dem rückgeführten Wasserstoff und/oder inerten Trägergas in Leitung 34 vereinigt und bildet den

direkten Fluidisierungsgasstrom durch Leitung 33 in den Boden des Reaktors 48. Siliciumsaatteilchen herkömmlicher Größe werden in den Reaktor 48 durch die Leitung 30 eingeführt. Diese Siliciumsaatteilchen werden als Wirbelschicht im Reaktor 48 suspendiert und durch den durch Leitung 33 in den Reaktor 48 eintretenden Fluidisierungsspeisegasstrom bewegt. Die Siliciumproduktteilchen, die aus der Ablagerung von Silicium auf den Siliciumteilchen des Wirbelschichtreaktors 48 resultieren, werden in der Nähe des Bodens durch Leitung 31 aus dem Reaktor 48 abgezogen. Solche Produktteilchen haben die für die direkte Handhabung geeignete Größe und Dichte, ohne die bei anderen Verfahren, in denen feines Siliciumpulver oder feiner -staub in nennenswerten Mengen anfallen, notwendigen Konsolidierungsverfahren.

Wie oben festgestellt ist die Verwendung von Silan als silanhaltigem Gas vorteilhaft deshalb, weil Silan und seine Zersetzungsprodukte, d. h. Silicium und Wasserstoff, nicht korrosiv und umweltfreundlich sind. Das bei der Zersetzung von Silan gebildete Nebenprodukt Wasserstoff wird aus dem Reaktor 48 durch die Leitung 43 zusammen mit etwa vorhandenem inerten Trägergas und dem Reaktor 48 über die Leitung 33 zugeführtem überschüssigem Silan abgezogen. Das Kopfgas der Leitung 43 wird über die Leitung 45 zurückgeführt. Der zurückgeführte Wasserstoff in Leitung 45 kann zur Verdünnung des silanhaltigen Speisegases in Leitung 32, das durch die Leitung 33 in den Reaktor 48 eingespeist wird, verwandt werden. Bei gegebenenfalls verwandten Mengen an inerten Trägergas im erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, daß sowohl Wasserstoff als auch das inerte Trägergas in den Leitungen 33, 43, 45, 46, 47, 50, 35 und 34 vorhanden sind.

Der Rückführgasstrom 45 durchläuft zur Abkühlung einen Wärmetauscher 42 im Gegenstrom mit einem Kühlmittel, das durch die Leitung 40 durch den Austauscher 42 eintritt und ihn über die Leitung 41 verläßt. Der Rückführgasstrom 45 wird zur Temperatursenkung abgekühlt, um stromabwärts gelegene Vorrichtungen vor Schaden zu bewahren, wie auch, um eine Gaskontamination durch Rückführeinrichtungen zu vermeiden. Der Rückführgasstrom 45 wird auf eine Temperatur abgekühlt, die das zurückgeführte Gas 45 davor bewahrt, beim silanhaltigen Gas 32 eine vorzeitige heterogene Zersetzung zu bewirken, wenn die beiden vor dem Eintritt in den Reaktor 48 gemischt werden. Der abgekühlte Rückführgasstrom verläßt den Austauscher 42 durch die Leitung 46 und tritt in die Filtervorrichtung 38 ein. Die Filtervorrichtung 38 entfernt aus dem abgekühlten Rückführgasstrom 46 das vorhandene Siliciumpulver aus der Silanpyrolysereaktion. Das gefilterte Siliciumpulver verläßt den Filter durch die Leitung 39. Der gefilterte Rückführgasstrom verläßt den Filter 38 durch die Leitung 47 und wird mit Hilfe von Kompressor 37 in Leitung 50 rekomprimiert. Die Leitung 50 tritt in den Separator 36 ein, worin das Rückführgas in Leitung 35 und Leitung 34 aufgetrennt wird. Leitung 35 enthält in erster Linie Wasserstoff und Spuren Mengen an anderen inerten Trägergasen. Solcher Wasserstoff kann in anderen Verfahren innerhalb des Systems verwandt werden. Der Wasserstoff und andere Fluidisierungsgase enthaltende Rückführgasstrom in Leitung 34 wird wieder mit dem Silanspeisestrom in Leitung 32 vereinigt und macht den Fluidisierungsgas-Speisestrom in Leitung 33 aus.

Fig. 2 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, gemäß der die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit V_2 durch die Austragungszone 10 gleich ist der Fluidisierungsgasgeschwindigkeit V_1 durch die Reaktionszone 14. Das Silanspeisegas in Leitung 32 wird mit einem Wasserstoff/Inertträgergas-Speisestrom 34 vereinigt und bildet den Speisestrom in Leitung 33 zum Boden des Reaktors 48. Das Fluidisierungsspeisegas tritt durch die Perforationen einer konventionellen Gasverteilerplatte 15 in die Wirbelschichtreaktionszone 14 ein. Das Silangas des Speisestroms wird in der Wirbelschicht 14 aus Siliciumteilchen 12 unter Bildung von Silicium, das sich auf den Siliciumteilchen 12 in der Wirbelschicht 14 unter Bildung von vergrößerten Siliciumproduktteilchen 16 ablagert, zersetzt. Die vergrößerten Siliciumproduktteilchen 16 scheiden sich in der Nähe des Bodens des Reaktors 48 ab und werden in der Sammelkammer 17 gewonnen. Die gewonnenen Produktteilchen 16 werden dann aus der Sammelkammer 17 auf herkömmliche Weise (nicht gezeigt) abgezogen. Der Wirbelschichtreaktor 48 ist durch eine Fluidisierungsgasgeschwindigkeit gekennzeichnet, die ausreicht, die Siliciumteilchen 12 zu fluidisieren.

Gemäß Fig. 2 und 3 ist eine Konkurrenzreaktion zur heterogenen Zersetzung der Silaneinspeisung in die Reaktionszone 14 die homogene Zersetzung des Silans. Die homogene Zersetzung führt zur Bildung von Siliciumpulverteilchen 20, die sich nahe dem oberen Ende der Wirbelschichtreaktionszone 14 anreichern. Es ist notwendig, diese Siliciumpulverteilchen 20 zu entfernen, um das Verfahren zur Herstellung der Siliciumproduktteilchen 16 effizient zu gestalten. Die geringere Größe der Siliciumpulverteilchen 20 erlaubt die Austragung solcher Teilchen 20 mit dem aufwärtsströmenden Fluidisierungsgasen, wenn sie die Austragungszone 10 direkt oberhalb des oberen Endes der Wirbelschichtreaktionszone 14 durchströmen. Die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit durch die Austragungszone 10 muß so sein, daß sie nicht zur Austragung der Siliciumteilchen 12 führt. Das Nebenprodukt Wasserstoffgas, die Fluidisierungsgase und die Siliciumpulverteilchen 20 treten durch den oberen Teil der Austragungszone 10 durch den Auslaß 43 aus. Der Gasstrom aus 43 wird stromab weiterbehandelt, um die individuellen Gase und die Siliciumpulverteilchen 20 abzutrennen.

Es ist festzustellen, daß in der besonderen Ausführungsform der Fig. 2 die Austragungszone 10 und die Reaktionszone 14 den gleichen Durchmesser haben, weshalb die Fluidisierungsgasgeschwindigkeiten durch die Austragungszone 10 und die Reaktionszone 14 gleich sind. Durch geeignete Wahl der Fluidisierungsgasgeschwindigkeit kann die erwünschte Trennung der Siliciumpulverteilchen 20 und der Siliciumteilchen 12 durch Bereitstellung einer Austragungszone 10 von richtiger Höhe am oberen Ende der Wirbelschichtreaktionszone 14 erreicht werden. So wird beispielsweise, sobald eine erwünschte Gasgeschwindigkeit gewählt ist, die die Schicht aus Siliciumteilchen 12 wirksam fluidisiert, die Gasgeschwindigkeit durch die Austragungszone 10 ermittelt. Die Höhe der Austragungszone 10 direkt oberhalb des oberen Endes der Wirbelschicht 14 ist so, daß die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit ausreicht, eine nennenswerte Menge an Siliciumpulverteilchen 20 auszutragen, jedoch nicht ausreicht, eine nennenswerte Menge an Siliciumteilchen 12 auszutragen. Falls zuviele der Siliciumteilchen 12 ausgetragen werden, muß die Höhe der Austragungszone 10 erhöht werden. Andererseits, falls nicht genug Siliciumpulverteilchen 20 entfernt werden, muß die Höhe der Austragungszone 10 auf eine Höhe vermindert werden, die die Entfernung einer erwünschten Menge an Siliciumpulverteilchen 20 ohne

Entfernung einer nennenswerten Menge an Siliciumteilchen 12 erlaubt.

Da die Siliciumsateilchen in der Wirbelschicht 14 zu Siliciumproduktteilchen 16 anwachsen, die letztendlich aus dem System abgezogen werden, ist es nötig, die Menge an Siliciumsateilchen über die Leitung 30 zu ergänzen. Die neuen Saateilchen werden durch Zerstoßen oder Zermahlen der gewonnenen Produktteilchen 16 bereitgestellt. Wärme wird der Wirbelschichtreaktionszone 14 durch eine geeignete Heizvorrichtung 49, etwa einen Widerstandsheiz, der an der äußeren Reaktorwand angeordnet ist, zugeführt.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, in der die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit V_2 durch die Austragungszone 10 größer ist als die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit V_1 durch die Reaktionszone 14. Die höhere Geschwindigkeit V_2 wird durch Verwendung einer Austragungszone 10 erreicht, deren Durchmesser kleiner ist als der Durchmesser der Reaktionszone 14. Bei einer vorgegebenen Gasgeschwindigkeit V_1 durch die Reaktionszone 14 ist es möglich, diese Geschwindigkeit V_1 in der Austragungszone 10 auf V_2 zu erhöhen, indem der Durchmesser der Austragungszone 10 kleiner ist als der Durchmesser der Reaktionszone 14. Solch eine erhöhte Geschwindigkeit V_2 ist wünschenswert, wenn die Geschwindigkeit V_1 nicht ausreicht, Siliciumpulverteilchen 20 auszutragen.

Das nachstehende Beispiel dient der Erläuterung einer besonderen Ausführungsform der Erfindung und soll nicht einschränkend verstanden werden.

Beispiel

Es werden der erfindungsgemäße Reaktor und das erfindungsgemäße Verfahren, wie in der vorstehenden Beschreibung anhand der Zeichnungen beschrieben, zur thermischen Zersetzung von silanhaltigem Gas zu Silicium verwandt.

Die Wirbelschichtreaktionszone hat einen Schichtdurchmesser von 30 cm. Die Schicht enthält Siliciumteilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 1000 μm . Silanhaltiges Gas und Fluidisierungsgase werden dem Boden der Wirbelschichtreaktionszone durch einen herkömmlichen Gasverteiler zugeführt. Die Speisegase treten in die Reaktionszone mit einer Temperatur von etwa 25° C und einem Druck von etwa 2,07 bar (30 psig) in die Reaktionszone ein. Der Speisestrom enthält 56 Vol.-% Silan und 44 Vol.-% Fluidisierungsgase. Die volumetrische Menge an Speisegasen, die in die Wirbelschichtreaktionszone eintritt, ist so einstellbar, daß die Gasgeschwindigkeit durch die Reaktionszone ebenfalls eingestellt werden kann.

Oberhalb der Wirbelschichtreaktionszone ist eine Austragungszone angeordnet, die einen Durchmesser von 30 cm aufweist. Die Austragungszone hat eine Höhe, die im wesentlichen äquivalent zur Höhe der Wirbelschichtreaktionszone ist. Speisegas, das am Boden in die Reaktionszone eintritt, strömt aufwärts und durch die Reaktionszone in die Austragungszone und am oberen Ende der Austragungszone ab.

Die Gasgeschwindigkeit durch die Reaktionszone wird so eingestellt, daß sie ungefähr 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40 cm/s beträgt. Bei jeder verschiedenen Gasgeschwindigkeit in der Reaktionszone werden die Teilchen, die aus der Austragungszone ausgetragen werden, gesammelt. Die gesammelten Teilchen werden auf herkömmliche Weise hinsichtlich ihrer Größe bestimmt, etwa durch Siebsätze, und die maximale Größe der ausgetretenen Teilchen bestimmt. Für jede Gasgeschwindigkeit der Reaktionszone wird die maximale Größe der austretenden Teilchen bestimmt. Die Beziehung ist in Fig. 4 als Gerade 3 erläutert.

Zusätzliche Messungen der maximalen Größe der austretenden Teilchen werden auf die oben beschriebene Weise für Austragungszone durchgeführt, die einen Durchmesser von 25 cm und 20 cm haben. Die Beziehungen für diese Austragungszone sind in Fig. 4 als Geraden 2 bzw. 1 wiedergegeben.

Zu Vergleichszwecken wurde ein erweiterter Kopf mit einem Durchmesser von 35 cm und 40 cm, gegenüber einem Reaktionszonenenddurchmesser von 30 cm, oberhalb der Reaktionszone angeordnet. Die maximale Größe der austretenden Teilchen wird bestimmt, wie oben beschrieben, und die Beziehungen sind als Geraden C-1 und C-2 in Fig. 4 wiedergegeben. Die Geraden C-1 und C-2 dienen nur Vergleichszwecken und stellen keine erfindungsgemäßen Beispiele dar.

Fig. 4 zeigt, daß für einen gegebenen Durchmesser der Austragungszone mit Zunahme der Gasgeschwindigkeit durch die Reaktionszone die maximale Größe der austretenden Teilchen ebenfalls zunimmt. Wenn die Austragungszone einen Durchmesser hat, der kleiner ist als oder gleich ist dem Durchmesser der Reaktionszone für eine gegebene Reaktionszonen-geschwindigkeit (Geraden 1 bis 3), ist die maximale Größe der austretenden Teilchen größer als die maximale Größe der austretenden Teilchen bei der gleichen Reaktionszonen-geschwindigkeit, wenn die Austragungszone einen größeren Durchmesser aufweist als die Reaktionszone (Geraden C-1 und C-2). Dies ist ein Ergebnis der erhöhten Gasgeschwindigkeit V_2 durch die Austragungszone im Vergleich zur Gasgeschwindigkeit durch den erweiterten Kopf. Die Erfindung erlaubt es daher, wie von den Geraden 1, 2 und 3 erläutert, die maximale Größe der austretenden Teilchen für eine gegebene Reaktionszonen-geschwindigkeit zu erhöhen, wenn mit der maximalen Größe der austretenden Teilchen bei einer Austragungszone mit einem größeren Durchmesser als in der Reaktionszone verglichen.

Patentansprüche

1. Wirbelschichtreaktor zur Herstellung von polykristallinem Silicium hoher Reinheit durch Einführen eines silanhaltigen Gasstroms in eine Reaktionszone aus fluidisierten Siliciumteilchen, worin das silanhaltige Gas in der Reaktionszone 14 heterogen zu Silicium zersetzt wird, das sich auf den Siliciumteilchen 12 niederschlägt, wodurch sich die Siliciumteilchen 12 vergrößern und sich die vergrößerten Siliciumteilchen als Silicium-Produktteilchen 16 in der Nähe des Bodens der Reaktionszone 14 in einer Sammelzone 17 abscheiden, und worin oberhalb der Reaktionszone 14 eine Austragungszone 10 angeordnet ist, welche Austragungszone 10 eine Querschnittsfläche senkrecht zur Richtung des Fluidisierungsgasstroms aufweist, die

- kleiner ist als die oder gleich ist der Querschnittsfläche der Reaktionszone 14 senkrecht zur Richtung des Fluidisierungsgasstroms, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit ausreicht, einen wesentlichen Teil der durch homogene Zersetzung des silanhaltigen Gases gebildeten Siliciumpulverteilchen 20 auszutragen und zu entfernen, jedoch nicht ausreicht, nennenswerte Mengen der Siliciumpulverteilchen 12, 16 der Wirbelschicht 14 auszutragen. 5
2. Wirbelschichtreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluidisierungsgas aus der aus Silan, Halogensilan, Wasserstoff und Mischungen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
3. Wirbelschichtreaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone so ausgelegt ist, daß eine Gasgeschwindigkeit resultiert, die eine Austragung von Siliciumpulverteilchen 12, 16 mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 50 bis 400 µm im wesentlichen wirksam verhindert. 10
4. Wirbelschichtreaktor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 so ausgelegt ist, daß eine Gasgeschwindigkeit resultiert, die eine Austragung von Siliciumpulverteilchen 12, 16 von mehr als etwa 100 µm Größe im wesentlichen wirksam verhindert.
5. Wirbelschichtreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 so ausgelegt ist, daß eine Gasgeschwindigkeit resultiert, die die Entfernung von wenigstens etwa 50% des durch die homogene Zersetzung des silanhaltigen Gasstromes erzeugten Siliciumpulvers 20 bewirkt. 15
6. Wirbelschichtreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 so ausgelegt ist, daß eine Gasgeschwindigkeit resultiert, die die Entfernung von wenigstens etwa 90% des durch die homogene Zersetzung des silanhaltigen Gasstroms erzeugten Siliciumpulvers 20 bewirkt.
7. Wirbelschichtreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Austragungsverlust an Siliciumpulverteilchen 12, 16 aus der Wirbelschicht 14 weniger als 70% der Siliciumpulverteilchen in der Wirbelschicht ausmacht. 20
8. Wirbelschichtreaktor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Austragungsverlust an Siliciumpulverteilchen 12, 16 aus der Wirbelschicht 14 weniger als 10% der Siliciumpulverteilchen der Wirbelschicht ausmacht.
9. Wirbelschichtreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 25
10. Wirbelschichtreaktor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 einen Durchmesser im Bereich von 17,8 cm bis 25,4 cm (7" bis 10") aufweist.
11. Wirbelschichtreaktor nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der Austragungszone 10 im Bereich von 61 cm bis 6,1 m (2' bis 20') liegt. 30
12. Wirbelschichtreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der durchschnittliche Durchmesser der Siliciumpulverteilchen 20 bis zu etwa 100 µm beträgt.
13. Wirbelschichtreaktor nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der durchschnittliche Durchmesser der Siliciumpulverteilchen 20 bis zu etwa 50 µm beträgt.
14. Wirbelschichtreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der durchschnittliche Durchmesser der Silicium-Produktteilchen 16 im Bereich von 400 µm bis 1300 µm liegt. 35
15. Wirbelschichtreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasgeschwindigkeit durch die Austragungszone 10 im Bereich von 3 cm/s bis 146 cm/s (0,1'/s bis 4,8'/s) liegt.
16. Wirbelschichtreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das silanhaltige Gas aus der aus Silan, Halogensilanen und Mischungen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist. 40
17. Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Silicium hoher Reinheit durch Pyrolyse eines silanhaltigen Gases in einer Wirbelschichtreaktionszone aus Siliciumpulverteilchen, welches umfaßt
- (a) die Einführung eines silanhaltigen Gasstroms in die Reaktionszone 14 aus fluidisierten Siliciumpulverteilchen 12;
- (b) die heterogene Zersetzung des silanhaltigen Gases unter Bedingungen, bei denen das Produktsilicium der heterogenen Zersetzung sich auf den Siliciumpulverteilchen 12 niederschlägt, wodurch sich die Siliciumpulverteilchen 12 vergrößern und als Siliciumpulverproduktteilchen 16 in einer Sammelzone 17 abscheiden; 45
- (c) das Gewinnen der Siliciumpulverproduktteilchen 16 aus der Sammelzone 17; und
- (d) das Abtrennen der durch die homogene Zersetzung des silanhaltigen Gasstroms gebildeten Siliciumpulverteilchen 20 von den Siliciumpulverteilchen 12, 16 durch Durchleiten des Fluidisierungsgasstroms durch eine Austragungszone 10 mit einer Querschnittsfläche senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms, die kleiner ist als die oder gleich ist der Querschnittsfläche der Reaktionszone 14 senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms, wobei die Austragungszone 10 dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine Gasgeschwindigkeit aufweist, die ausreicht, eine wesentliche Menge der Siliciumpulverteilchen 20 auszutragen und zu entfernen, jedoch nicht ausreicht, eine nennenswerte Menge der Siliciumpulverteilchen 12, 16 auszutragen. 50
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 so ausgelegt ist, daß eine Gasgeschwindigkeit resultiert, die eine wesentliche Austragung von Siliciumpulverteilchen 12, 16 mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 50 bis 400 µm wirksam verhindert.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 so ausgelegt ist, daß eine Gasgeschwindigkeit resultiert, die einen wesentlichen Austragungsverlust an Siliciumpulverteilchen 12, 16 mit mehr als etwa 100 µm Größe wirksam verhindert. 55
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 so ausgelegt ist, daß eine Gasgeschwindigkeit resultiert, die die Entfernung von wenigstens 50% des durch die homogene Zersetzung des silanhaltigen Gasstroms erzeugten Siliciumpulvers 20 bewirkt. 60
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Austragungsverlust an Siliciumpulverteilchen 12, 16 aus der Wirbelschicht 14 weniger als 10% der Siliciumpulverteilchen der Wirbelschicht ausmacht. 65

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 einen Durchmesser im Bereich von 17,8 cm bis 25,4 cm (7" bis 10") aufweist.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluidisierungsgasgeschwindigkeit durch die Austragungszone 10 im Bereich von 3 cm/s bis 146 cm/s (0,1'/s bis 4,8'/s) liegt.

5 24. Wirbelschichtreaktor zur Herstellung von polykristallinem Silicium hoher Reinheit durch Einführen eines silanhaltigen Gasstroms in eine Reaktionszone aus fluidisierten Siliciumteilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 50 µm bis 400 µm, wobei das silanhaltige Gas bei einer Temperatur im Bereich von 550°C bis 1000°C in der Reaktionszone 14 zu Silicium zersetzt wird, das sich auf den Siliciumteilchen 12 niederschlägt, wodurch sich die Siliciumteilchen 12 vergrößern und die vergrößerten Siliciumteilchen 16 mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 400 µm bis 1300 µm als Siliciumproduktteilchen 16 in der Nähe des Bodens der Reaktionszone 14 in einer Sammelzone 17 abscheiden, und worin oberhalb der Reaktionszone 14 eine Austragungszone 10 angeordnet ist, welche Austragungszone eine Querschnittsfläche senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms aufweist, die kleiner ist als die oder gleich ist der Querschnittsfläche der Reaktionszone 14 senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit im Bereich von 3 cm/s bis 146 cm/s (0,1'/s bis 4,8'/s) liegt, wobei die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit die Entfernung von wenigstens von 50% des durch die homogene Zersetzung des silanhaltigen Gasstroms erzeugten Siliciumpulvers 20 bewirkt, jedoch zur Austragung einer nennenswerten Menge von Siliciumteilchen 12, 16 nicht ausreicht.

15 25. Wirbelschicht nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das silanhaltige Gas Silan ist.

20 26. Wirbelschicht nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Austragungsverlust an Siliciumteilchen 12, 16 der Wirbelschicht 14 weniger als 70% der Siliciumteilchen der Wirbelschicht ausmacht.

27. Verfahren zur Herstellung von polykristallinem Silicium hoher Reinheit durch Pyrolyse von silanhaltigen Gas in einer Wirbelschichtreaktionszone aus Siliciumteilchen, welches Verfahren umfaßt:

25 (a) die Einführung eines silanhaltigen Gasstroms in die Reaktionszone 14 aus fluidisierten Siliciumteilchen 12 mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 50 µm bis 400 µm;

(b) die heterogene Zersetzung des silanhaltigen Gases bei einer Temperatur im Bereich von 550°C bis 1000°C, wobei sich das Produktsilicium der heterogenen Zersetzung auf den Siliciumteilchen 12 niederschlägt, wodurch sich die Siliciumteilchen 12 vergrößern und als Siliciumproduktteilchen 16 mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 400 µm bis 1000 µm in einer Sammelzone 17 abscheiden;

30 (c) das Gewinnen der Siliciumproduktteilchen 16 aus der Sammelzone 17; und

(d) das Abtrennen von durch die homogene Zersetzung des silanhaltigen Gasstroms erzeugten Siliciumpulverteilchen 20 mit einem durchschnittlichen Durchmesser von bis zu etwa 1 µm von den Siliciumteilchen 12, 16 durch Durchleiten des Fluidisierungsgasstroms durch eine Austragungszone 10 mit einer Querschnittsfläche senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms, die kleiner ist als die oder gleich ist der Querschnittsfläche der Reaktionszone senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms; wobei die Austragungszone 10 dadurch gekennzeichnet ist durch eine Fluidisierungsgasgeschwindigkeit im Bereich von 3,0 cm/s bis 146 cm/s (0,1'/s bis 4,8'/s und die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit die Entfernung von wenigstens 50% des durch die homogene Zersetzung des silanhaltigen Gasstroms erzeugten Siliciumpulvers 20 bewirkt, jedoch zur Austragung einer nennenswerten Menge der Siliciumteilchen 12, 16 nicht ausreicht.

40 28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das silanhaltige Gas Silan ist.

29. Verfahren nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, daß der Austragungsverlust an Siliciumteilchen 12, 16 der Wirbelschicht 14 weniger als 70% der Siliciumteilchen der Wirbelschicht ausmacht.

45 30. Verfahren nach Anspruch 17 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 eine Querschnittsfläche senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms aufweist, die kleiner ist als die Querschnittsfläche der Reaktionszone senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms.

31. Wirbelschichtreaktor nach Anspruch 1 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragungszone 10 eine Querschnittsfläche senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms aufweist, die kleiner ist als die Querschnittsfläche der Reaktionszone 14 senkrecht zur Richtung des silanhaltigen Gasstroms.

3842099

32

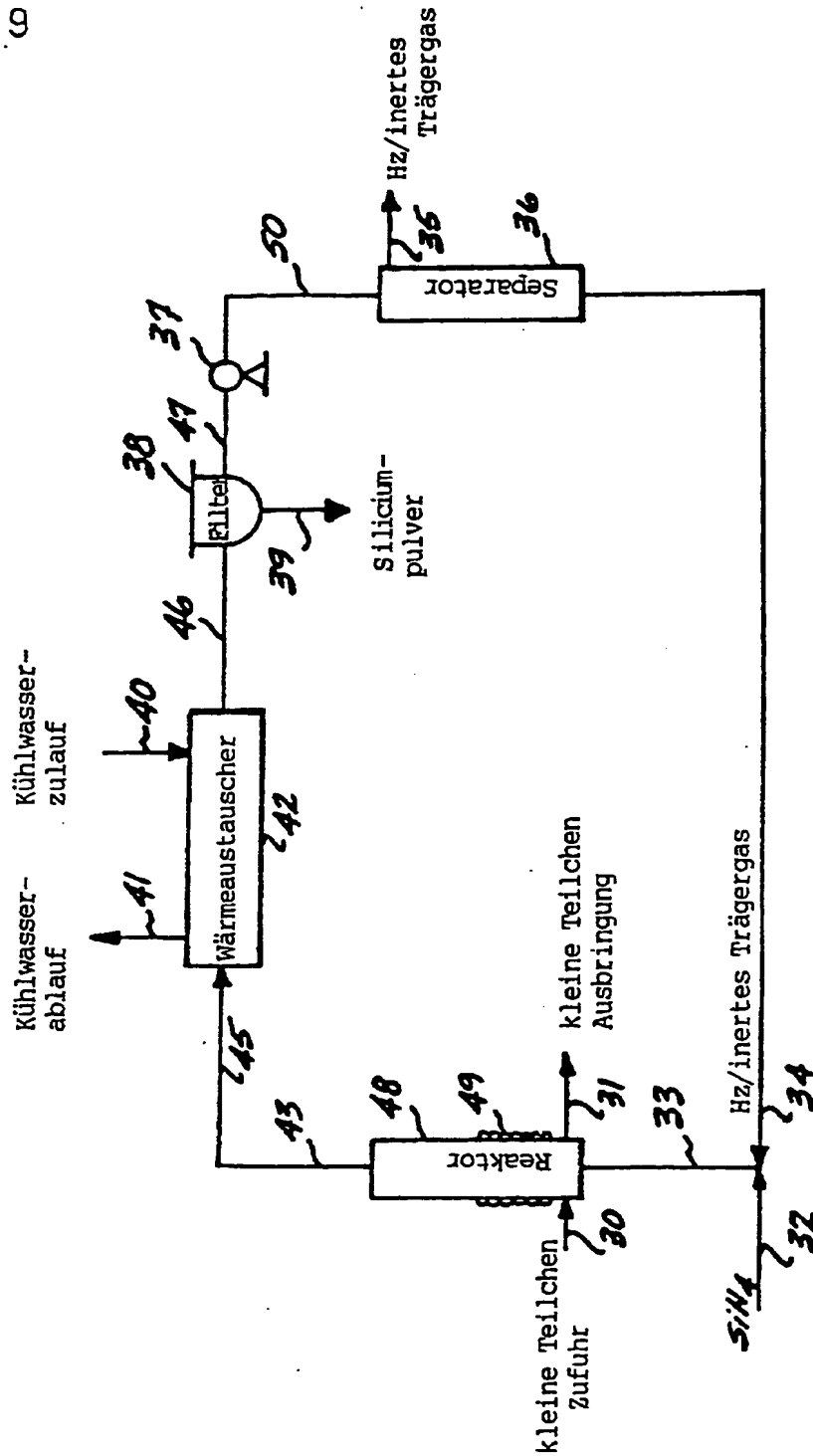


Fig. 1

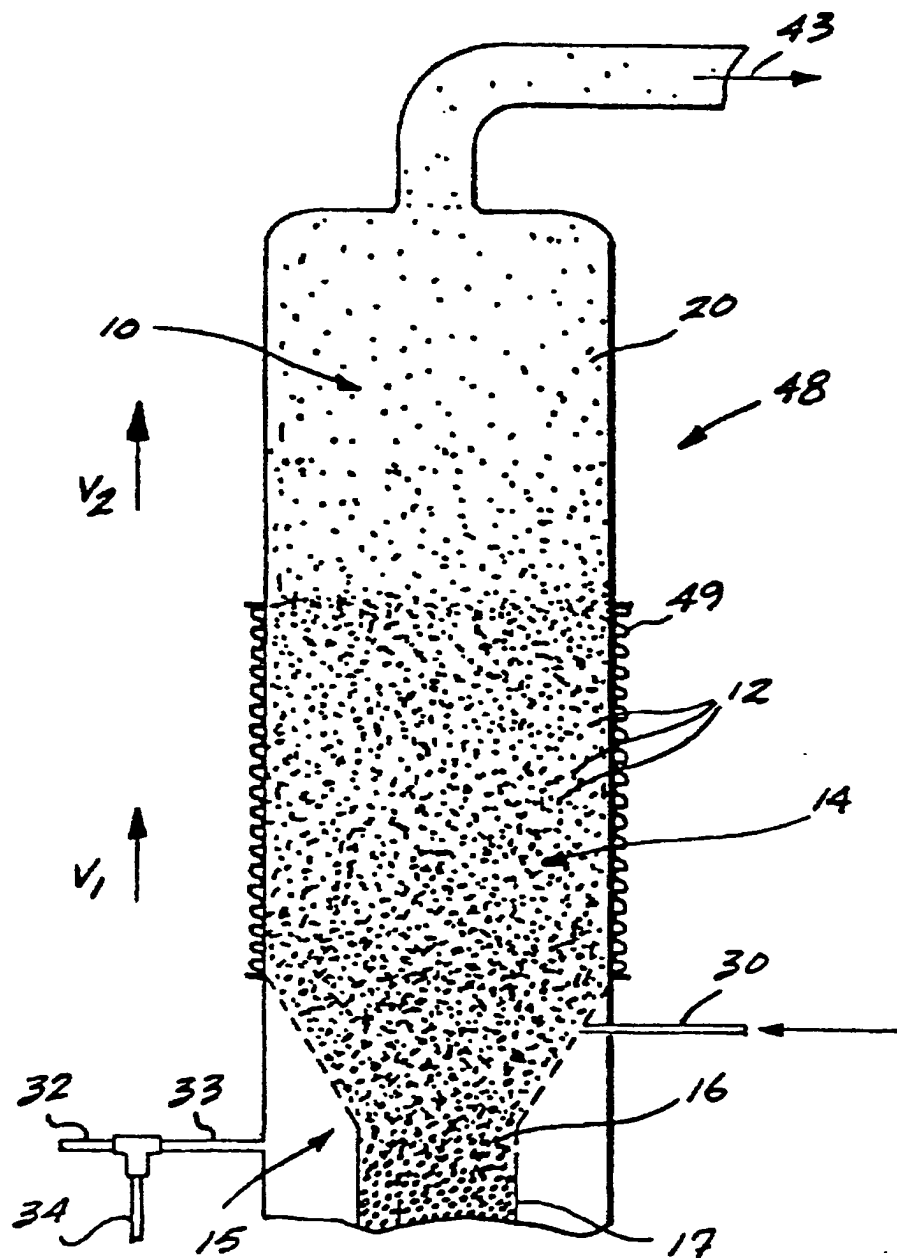


Fig. 2

3842099

34

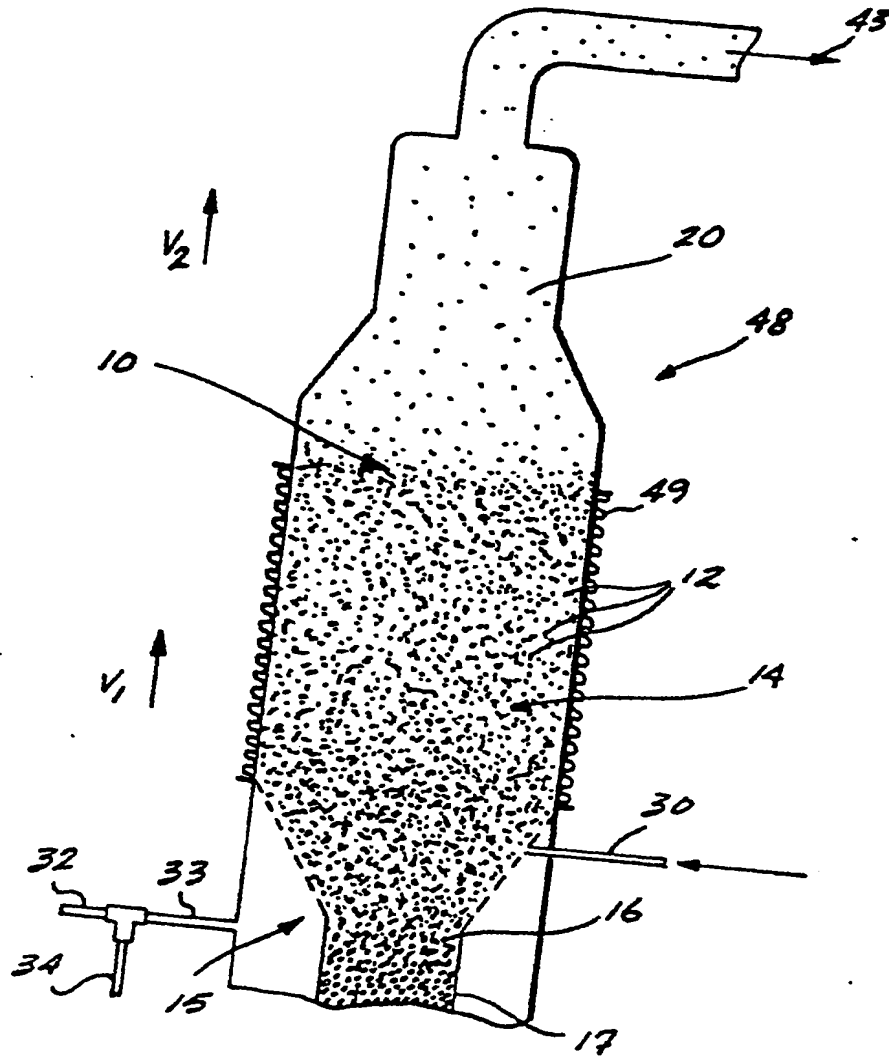
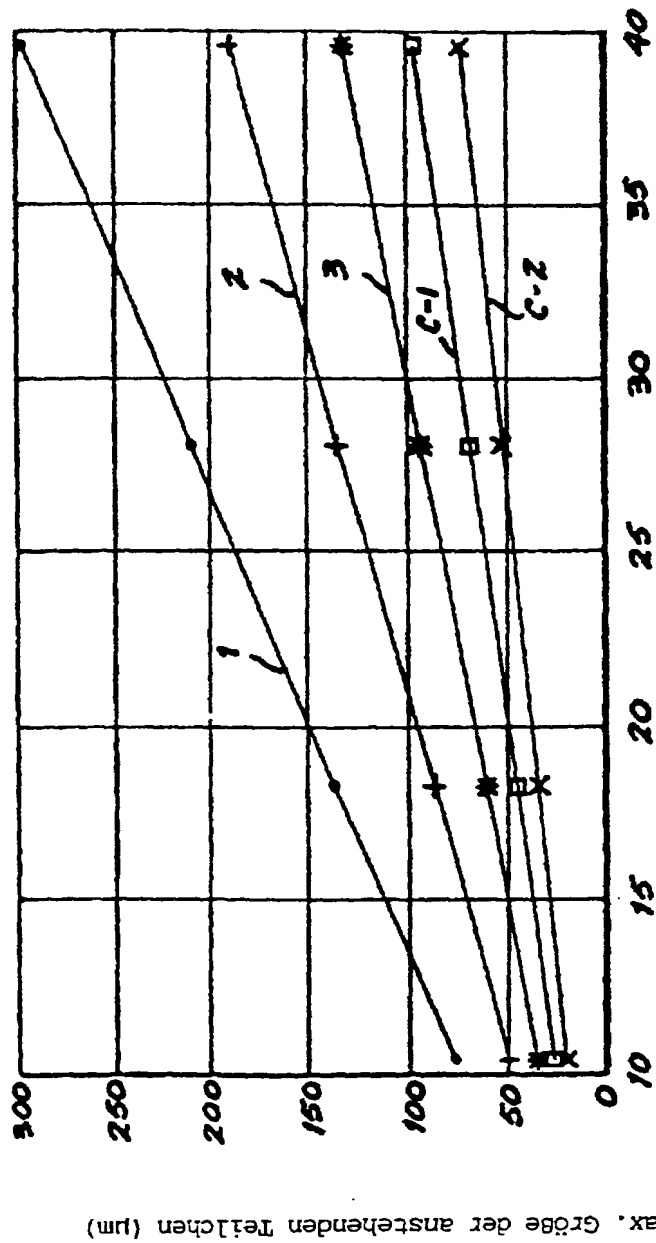


Fig. 3



Geschwindigkeit in der Reaktionszone (cm/s)

C-1 kein erfindungsgemäßes Beispiel

C-2 kein erfindungsgemäßes Beispiel

Fig. 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)